UEBER
AETHYLEN-DIKETONE
UND
BENZOYL- UND O. P. DIMETHIL-BENZOYL-PROPIONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

W. S. Werner

AUS ROESNITZ, KREIS LEOBSCHÜTZ, SCHLESIEN.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1887.

SEINEN LIEBEN ELTERN

AUS

DANKBARKEIT GEWIDMET

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0136

Durch die Arbeiten von A. Baeyer und W. H. Fischer[1]) sowie von E. Fischer und Kuzel[2]) ist eine neue Klasse von Diketonen bekannt geworden, in welchen die beiden Carbonyle durch eine Methylengruppe mit einander verbunden sind.

Diese interessanten Verbindungen wurden durch Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigäther und durch Zersetzen der erhaltenen substituirten Aether dargestellt.

So wurde z. B. das Benzoylaceton:

$$C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_3$$ [3])

erhalten durch Kochen von 20 g. Benzoylacetessigäther mit der vierfachen Menge 25 %iger Schwefelsäure am Rückflusskühler oder auch bei Verseifung des Benzoylacetessigäthers mit Wasser.

A. Baeyer und W. H. Perkin[4]) haben gefunden, dass der Wasserstoff der zwischen 2 Carbonylen stehenden Methylengruppen in diesen Verbindungen durch Natrium vertretbar ist: Sie liessen auf das von ihnen dargestellte Benzoylacetophenon Natrium Benzoylchlorid einwirken und erhielten so ein neues Triketon, das Dibenzoylacetophenon.

[1]) Ber. XVI. 2128.
[2]) Ber. XVI. 33, 163, 2239.
[3]) Ber. XVI. 2239.

Paal [1]) hat nun zuerst versucht, ein Diketon darzustellen, in welchem die beiden Carbonyle durch zwei Methylengruppen $-CH_2-CH_2-$ mit einander verbunden sind. Eine derartige Verbindung hat er erhalten durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigäther, darauffolgende Verseifung und durch Kohlensäureabspaltung aus dem entstandenen Substitutionsprodukt.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + C_6H_5COCH_2Br = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CH_2-COC_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + NaBr.$$

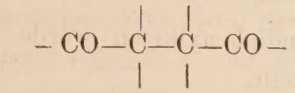
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CH_2CO_2C_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5. \end{array} + C_2H_5OH + CO_2.$$

Während die zuerst erwähnten Diketone, nach Herrn Prof. Claus als **Methylendiketone** bezeichnet, die allgemeine Formel:

$$-CO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CO$$

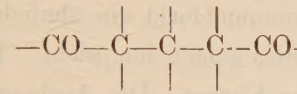
[1]) Ber. XVI. 2865.

besitzen, hatte Paal in dem Acetophenonaceton und Acetonylaceton Vertreter von Körpern gefunden, die entsprechend der Formel:



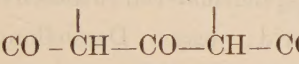
zusammengesetzt und als **Aethylendiketone** zu bezeichnen sind.

In jüngster Zeit haben die Arbeiten von Hantzsch[1]) und Curtius[2]) zu Keton-derivaten geführt, die nach dem Schema:



constituirt angesehen werden müssen, und die demnach also als **Propylendiketone** zu bezeichnen sind. Dazu gehört der Benzal- und Aethyliden-dibenzoylessigester und der Benzal-diacetessigester.

M. Conrad und M. Guthzeit[3]) glaubten Triketone von der Zusammensetzung:



zu bekommen durch die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf die Natriumverbindung des Acetessigesters, gelangten aber auf diesem Wege nicht zu dem gewünschten Resultate, sondern erst als sie statt der Natriumverbindung den Kupferacetessigester in Anwendung brachten.

---

[1]) Ber. XVIII. 2583.
[2]) Ber. XVIII. 2377.
[3]) Ber. XIX. 20.

Weitere Untersuchungen über Diketone haben Nölting und Kohn [1]) veröffentlicht und zwar über Meta- und Para-Phenylendiphenylketon.

Meta-Phenylendiphenylketon wurde nach Ador's [2]) Vorschrift dargestellt.

Para-Phenylendiphenylketon wird in analoger Weise wie sein Isomeres aus Terephtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid erhalten. Als Nebenprodukt wurde Para-Benzoylbenzoesäure isolirt.

Nölting versuchte auch, aus Succinylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid ein ähnliches Diketon zu erhalten: Allein dies gelang ihm nicht. Er erhielt dabei einen lactonartigen Körper: Die Ausbeuten waren sehr gering, so dass er in Folge dessen die weitere Verfolgung (briefl. Mittheil.) aufgegeben hat.

Bevor die zuletzt erwähnte Mittheilung Nölting's in der Berl. Ber. erschien, hatte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus schon ähnliche Versuche angestellt. Mein Ausgangsmaterial zu diesen Untersuchungen war Succinylchlorid, dessen Darstellung in folgender Weise geschah.

Bernsteinsäure und Phosphorpentachlorid werden in stöchiometrisch berechneten Mengen, wie sie der folgenden Gleichung entsprechen, in einen sehr gut getrockneten Kolben, der mit einem langen Rohr versehen ist, gebracht:

---

[1]) Ber. XIX. 146.
[2]) Ber. XIII. 320.

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} + 2\,PCl_5 = \begin{array}{l} CH_2CO\,Cl \\ | \\ CH_2CO\,Cl \end{array} + 2\,POCl_3 + 2HCl.$$

Das Gemisch reagirt sehr heftig unter Entwickelung von grossen Mengen Salzsäure, und wird nach einigen Stunden, ohne dass man Wärme von aussen zuzuführen braucht, ganz flüssig: Hierauf erwärmt man noch etwas auf dem Wasserbade und bringt die Flüssigkeit in einen gut getrockneten Fraktionskolben, um das entstandene Phosphoroxychlorid abzudestilliren. Nachdem dieses abdestillirt ist, geht das Succinylchlorid bei 180—190° C über, allein die Temperatur darf man nicht höher steigern, denn sonst geht sofort die Bildung von Bernsteinsäureanhydrid vor sich.

Das aut diesem Wege dargestellte Chlorid wandte ich zu meinen Untersuchungen an, und zwar um zunächst das Aethylen-Diphenyldineton darzustellen nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2COCl \\ | \\ CH_2COCl \end{array} + 2\,C_6H_6 = 2\,HCl + \begin{array}{l} CH_2\,CO\,C_6H_5 \\ | \\ CH_2\,CO\,C_6H_5. \end{array}$$

Entsprechend dieser Umsetzungsgleichung mischte ich 50 gr. Succinylchlorid mit 50 gr. Benzol: Dieses Gemisch wurde nach und nach in einen Kolben, in welchem sich 100 gr. Aluminiumchlorid, das mit Schwefelkohlenstoff überschichtet war, eingetragen; natürlich müssen Kohlenwasserstoff wie Schwefelkohlenstoff vorher mit Chlorcalcium vollkommen entwässert sein.

Die Reaktion geht sofort in der Kälte vor sich, und das Gemenge bleibt zunächst einen Tag lang bei

gewöhnlicher Temperatur stehen und wird erst danach noch einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten giebt man durch den Rückflusskühler in immer kleinen Gaben vorsichtig Wasser zu, wobei eine heftige Reaktion vor sich geht. Nachdem so viel Wasser hinzugesetzt ist, dass auf neuen Zusatz keine Reaktion mehr eintritt, unterwirft man die ganze Masse der Destillation mit Wasserdampf. Es gehen dabei Schwefelkohlenstoff und unveränderter Kohlenwasserstoff in die Vorlage über. Zu der jetzt vom Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoff befreiten Masse, die immer viel Aluminium haltige organische Verbindungen enthält, bei deren direkter Destillation infolge lebhafter Verkohlung sehr bedeutende Verluste entstehen, setzt man etwas Salzsäure und leitet von Neuem Dampf ein, wodurch die Thonerde in Lösung geht.

Während des Erkaltens scheidet sich das Rohprodukt des Diketons als harzartiger brauner Kuchen ab. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab und löst den Kuchen in Alkohol. Die Krystalle, die sich ausscheiden, sind anfangs gelb gefärbt, und man kann sie durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol als weisse Nadeln, welche constant bei 116° C (uncorr.) schmelzen, erhalten.

Diese Methode der Darstellung erwies sich aber nicht als praktisch, da der grösste Teil sich verschmierte, und nur eine sehr geringe Ausbeute von reinem Material erhalten wurde. Aus allen übrigen Lösungsmitteln Aether, Petroleumaether, Chloroform, Benzol, Eisessig, sowohl in der Wärme, als auch in der Kälte konnte ich keine besseren Resultate erzielen.

Bei den weiter unten näher beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung von Succinylchlorid auf M.-Xylol machte ich die Beobachtung, dass sich neben den Diketonen zu gleicher Zeit noch Ketonsäuren bilden, und infolge dessen nahm ich später die vorhergenannte Untersuchung wieder auf.

II. Versuch.

100 gr. Aluminiumchlorid wurden in einem mit Kühler versehenen Kolben mit so viel gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff überschichtet, dass die ganze Masse von Flüssigkeit bedeckt wurde; und zu diesem Gemisch wurden 50 gr. Benzol hinzugefügt. Das Chlorid 50 gr. wurde hierauf bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen unter jeweiligem Umschütteln durch den Kühler hinzugefügt. Die Reaktion tritt auch hier sofort auf und ist eine viel heftigere, als wenn man das Gemisch von Benzol und Chlorid hinzufügt: Nach ca. $^3/_4$ Stunden ist die ganze Portion eingetragen und nun wird die Reaktion noch $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen. Hierauf unterwirft man das Reaktionsgemisch zur Zersetzung der Thonerdenverbindungen denselben Manipulationen, wie ich sie bei dem ersten Versuch beschrieben habe.

Der dunkele harzartige Kuchen wird mehreremals mit Wasser gekocht, und die zurückbleibende Schmiere in Alkohol gelöst.

Aus der wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Blättchen aus, die constant bei 116° C.

(uncorr.) schmelzen. Dieselben erwiesen sich als Säure und die ausgeführten Analysen ergeben, dass dieselbe die **Benzoylpropionsäure** ist.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd ausgeführt und ergab folgende Werthe:

0,3100 gr. Substanz gaben:

$CO_2 = 0{,}7638$ gr. $= 0{,}2083$ gr. C $= 67{,}20$ % C.

$H_2O = 0{,}1674$ gr. $= 0{,}0186$ gr. H $= 6{,}00$ % H.

Berechnet:		Gefunden:
$C_{10} = 120$	C = 67,41 %	C = 67,20 %
$H_{10} = 10$	H = 5,61 %	H = 6,00 %
$O_3 = 48$	O = 26,98 %	O = 26,80 %
	100,00	

Zur genauen Identificirung stellte ich noch das Silbersalz, über das Natriumsalz, dar.

Die Silberbestimmung wurde durch Abglühen des Salzes in einem Porzellantiegel ausgeführt.

0,2352 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0891 gr. Silber = 37,90 % Ag.

Berechnet:	Gefunden;
37,82 % Ag.	37,90 % Ag.

Die Benzoylpropionsäure $C_6 H_5 CO C_2 H_4 COOH$, welche von Burker[1]) beim Erwärmen eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid, Benzol und Chloraluminium

[1]) Bl. 35,17.

dargestellt worden ist, ist löslich in Alkohol, kochendem Wasser, Aether, Benzol, dagegen unlöslich im kalten Wasser.

Die Bildung der Säure geht somit auf folgendem Wege vor sich:

$$\begin{array}{l} CH_2\,CO\,Cl \\ | \\ CH_2\,CO\,Cl \end{array} + C_6H_6 = \begin{array}{l} CH_2CO-C_6H_5 \\ | \\ CH_2\,CO\,Cl. \end{array} + H\,Cl$$

Das Chlorid wird dann durch Zusatz von Wasser verseift und so erhalten wir die Benzoylpropionsäure.

Diphenylaethylendiketon.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten ein gelblich gefärbter Körper aus, der durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von weissen Nadeln erhalten wurde, die constant bei 140° C. (uncorr.) schmelzen.

Dieser Körper löst sich in Aether, Petroleumäther, Chloroform, Benzol, Eisessig etc.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2500 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung:

0,7736 gr. CO_2, entsprechend 0,211 gr. C oder 80,40 % C. 0,135 gr. H_2O = 0,015 gr. H, oder 6,00 H.

Die Resultate stimmen somit auf das Diketon:

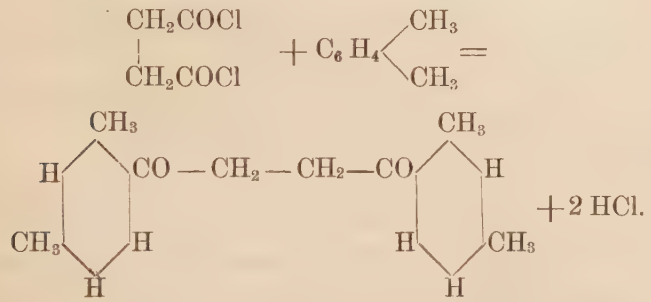
$$C_6H_5CO—CH_2—CH_2—CO\,C_6H_5.$$

Berechnet:		Gefunden:
C_{16}=192	80,67 % C	80,40 % C.
H_{14}= 14	5,89 % H	6,00 % H.

Die Ausbeute ist sehr gering; und überhaupt haben die Erfahrungen gezeigt, dass bei dem Ketonisiren niederer Kohlenwasserstoffe sehr leicht Verharzungen eintreten können.

Darstellung des Di-Metaxylyl-Aethylen-Diketon.

Dieses Diketon ist nach der Friedel und Craft'schen Methode unter Anwendung der stöchiometrisch berechneten Mengenverhältnisse, wie sie der folgenden Gleichung entsprechen, dargestellt worden.



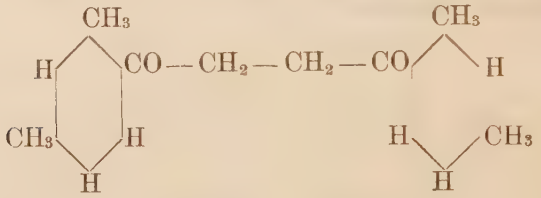
Die Manipulationen sind dieselben, wie bei der Darstellung des Diphenylaethylendiketon; dagegen ist die Reaktion eine viel heftigere, als die bei der Reaction mit Benzol.

Das zuletzt erhaltene Rohprodukt des Diketons ist ein dunkelroter harzartiger Kuchen, der ausserdem noch Säure enthält, welche durch Kochen mit Wasser aus demselben entzogen wird, und die dann in weissen Nadeln aus der wässrigen Lösung auskrystallisirt.

Hierauf wird der Kuchen in Alkohol gelöst. Sofort fallen rot gefärbte Krystalle aus, die ich durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach rot gefärbten Nadeln erhielt, welche den Schmelzpunkt 125° C (uncorr.)

zeigten. Den Farbstoff beseitigte ich, indem ich das Diketon in Alkohol löste und die Lösung mit reiner Thierkohle aufkochte. Nach dem Abfiltriren der Thierkohle schieden sich aus dem Filtrat schöne weisse Nadeln aus, welche constant bei 129° C uncorr.) schmelzen.

Die Analyse der so gereinigten Substanz ergab die folgenden, auf die Formel:



gut stimmenden Werthe.

0,317 gr. der Substanz wurden mit Kupferoxyd verbrannt und ergaben:

0,9525 gr. CO_2 = 0,25886 gr. C = 81,34 % C
0, 233 gr. H_2O = 0,02477 gr. H = 7.81 % H

Berechnet:		Gefunden:
C_{20} = 240,	81,63 % C	82,34 % C
H_{22} = 22,	7,51 % H	7,81 % H
O_2 = 32,	10,86 % O	

Bessere Ausbeute erhielt ich, wenn ich das Chlorid für sich allein portionsweise zu dem Gemisch von m-Xylol und Schwefelkohlenstoff hinzusetzte. Ich erhielt dabei 30—40 % Ausbeute.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dimetaxylylaethylendiketon.

Zur Erkennung der Ketone und Aldehyde gab E. Fischer[1]) das Phenylhydrazin im Jahre 1883 zum ersten Male an. E. Fischer und Kuzel[2]) wendeten es auch schon zur Erkennung eines Diketons und zwar des Benzoyl-Ketons an. Sie erhielten ein schwach gefärbtes öliges Produkt, welches aus 1 Molekül Diketon und 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser gebildet wird.

Paal wies ebenfalls die Anwesenheit der beiden Carbonyle im Acetonylaceton durch Phenylhydrazin nach, und erhielt die Diphenylhydrazinacetonylacetonverbindung, zu deren Bildung ebenfalls auf 1 Molekül Diketon 2 Moleküle Phenylhydrazin in Reaktion getreten waren.

Zum Nachweis meines Doppelketons löste ich 3 gr. Diketon in Eisessig und setzte dazu die auf 2 Moleküle berechnete Menge von Phenylhydrazin. Das Gemisch wurde $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Hierauf wurde dieselbe in einen Exsiccator, in welchem sich Kalihydrat befand, gestellt, damit der Eisessig absorbirt würde. Nach einem Tage schieden sich gelbgefärbte Krystalle aus, die ich abfiltrirte und von dem noch anhaftenden Farbstoff durch Alkohol trennte. Zur vollständigen Reinigung krystallisirte ich den Körper noch aus Eis-

[1]) Ber. XVI. 611.
[2]) Ber. XVIII. 58.

essig um, und so erhielt ich den constant bleibenden Schmelzpunkt der Krystalle bei 189° C (uncorr.)

Stickstoffbestimmung.

Dieselbe wurde vermittelst Kupferoxyd mit vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0,298 Substanz ergaben 31,60 cm. N.

Das Gewicht in Grammen ausgedrückt, wird aus folgender Gleichung gefunden.

$$G = \frac{V(B-w)}{760(1+0{,}00367\,t)} 0{,}0012562$$

V= beobachtetes Volumen = 31,60 cm.

B= Barometerstand = 756 mm.

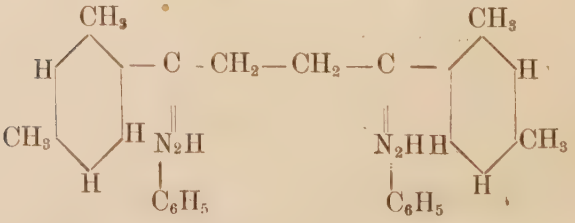
t = Temperatur 15° C.

w= Tension des Wasserdampfs bei 15°=12,7 mm.

Setzt man die Werthe in obige Gleichung ein, so erhält man:

G = 0,03654 gr. = 12,20 % N.

Berechnet auf folgende Formel:



Berechnet:
N = 11,81 %

Gefunden:
N = 12,20 %.

Diisonitrosodimetaxylylaethylendiketon.

Durch Anwendung der Victor Meyer'schen Hydroxylaminreaktion versuchte ich eine Diisonitrosoverbindung des Doppelketons darzustellen, um dadurch die Existenz zweier Carbonyle in der neuen Verbindung nachzuweisen.

So ist es z. B. für das Benzil von A. Meyer, Wittenberg und Goldschmidt[1]), und für das Acetonylaceton von Paal[2]) nachgewiesen, dass immer 2 Moleküle Hydroxylamin mit einem Molekül Di-Keton in Reaktion treten. Dagegen haben Nölting und Kosen[3]) mit den Phenylendiphenylketonen nur Monoxymverbindungen von folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COC_6H_5 \\ C(NOH)C_6H_5 \end{matrix}$$

erhalten können.

Selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Hydroxylanim gelang es zunächst bei der Metaverbindung nicht, 2 Oxamingruppen einzuführen; und dasselbe zeigte Nölting später auch für das Para-Phenylendiphenylketon, bei welchem es ihm auch unter keiner Bedingung gelang, ein Dioxim zu erhalten.

Molekulare Mengen von Diketon und salzsaurem Hydroxylamin wurden in Alkohol gelöst, und eine berechnete Menge von trocknem kohlensaurem Natrium, die zur Bindung der entstehenden Salzsäure notwendig ist,

[1]) Ber. XVI 500, 1616.
[2]) Ber. XVIII. 59.
[3]) Ber. XIX. 146.

hinzugegeben. Das Gemisch wurde zwei Tage lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat eingeengt, wobei ein dunkelrotes Oel zurückblieb. Dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Aether von demselben aufgenommen.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten des Aethers einen dunkeln Krystallbrei, der beim Behandeln mit Alkohol die unlösliche Diisonitrosoverbindung rein weiss zurückliess während die rote Verunreinigung vom Alkohol aufgenommen wurde. Der Körper löst sich in Eisessig und wird durch Umkrystallisiren aus demselben leicht vollständig rein erhalten. So gereinigt zeigt er den Schmelzpunkt constant bei 140° C. (uncorr.).

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit Kupferoxyd in Kohlensäurestrom geglüht.

0,263 gr. ergaben 19,84 cbcm. Stickstoff. Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs wird in Gramm ausgedrückt nach der Gleichung:

$$G = \frac{V(B-w)}{760(1+0{,}0367\,t)}\ 0{,}0012\,562$$

V = das beobachtete Volumen = 19,84 Cbcm.

B = der Barometerstand = 756 mm.

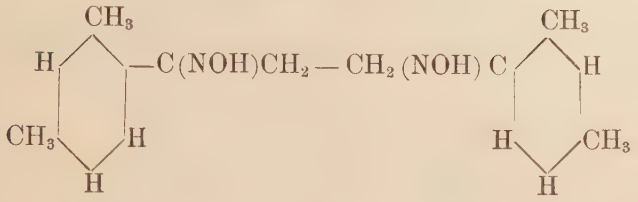
w = Tension des Wasserdampfes bei 15° = 12,7 mm.

t = Temperatur 15°.

Setzt man diese Werthe in obige Gleichung ein, so erhält man:

0,02314 gr. N = 8,80%.

Der für die folgende Formel:



berechnete Werth beträgt:

8,64 % N	8,80 % N
Berechnet.	Gefunden.

Oxydation des Diketons mit verdünnter Salpetersäure.

Die Oxydation geht in der Wärme ziemlich glatt vor sich: 3 gr. Diketon wurden mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 in einer mit eingeschliffenen Kühler versehenen Kochflasche erhitzt.

Nachdem die Salpetersäure, auf der das Doppelketon schwimmt, ungefähr zwei Stunden im lebhaftesten Sieden erhalten war, schied sich auf der Flüssigkeit ein gelblich gefärbtes Oel aus. Nach dem Erkalten erstarrt dies Oel zu einer festen gelben Masse, während das Oxydationsprodukt, das in der heissen Salpetersäure gelöst war, sich in weissen Flocken abscheidet.

Man filtrirt daher in der Wärme die gelbe Masse, die aus unverändertem Diketon besteht, ab. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Oxydationsprodukt aus, das abfiltrirt und gut ausgewaschen wird. Der Niederschlag wird hierauf mit kochendem Wasser aufgenommen, und aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten die Säure in Nadeln aus, welche constant bei 126° C (uncorr.) schmelzen.

Verbrennung.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd lieferte folgende Resultate:

0,25 gr. Substanz ergaben:
0,6381 gr. CO_2 = 0,1795 gr. C = 71,80 % C.
0,25 gr. Substanz ergaben:
0,153 gr. H_2O = 0,027 gr. H = 6,80 % H.

Diese Zahlen führen zu der Formel einer Xylyl-Carbonsäure:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ COOH; \\ CH_3 \end{cases}$$

Berechnet:			Gefunden:
C_9	108	72,00 % C	71,80 % C
H_{10}	10	6,66 % H	6,80 % H.

Der Schmelzpunkt von 126° C. charakterisirt diese Xylylcarbonsäure als die sogenannte Meta-Xylylsäure[1]), d. h. als die o. p. Dimethylbenzoësäure: Zur sichern Identificirung unserer Säure habe ich dann noch das charakteristische Barytsalz dargestellt und untersucht.

Xylylsaures Baryum:

$[(CH_3)_2\, C_6H_3.\, COO]_2.\, Ba + 9\, H_2O.$

Das Salz wurde durch Kochen der freien Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum dargestellt. Es ist

[1]) Ann. 137, 186.
Ber. 12, 1968.

in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim Verdunsten über Schwefelsäure als strahlig-krystallinische Masse zurück. Nachdem ich das Salz mehrere Tage im Exsiccator getrocknet hatte, analysirte ich es.

Krystallwasserbestimmung.

0,231 grm. des Salzes erlitten durch Trocknen bei 130° C einen Gewichtsverlust von 0,099 gr., entsprechend 42,90 % H_2O.

Berechnet für 9 Mol.	Gefunden.
42,74 % H_2O.	42,90 % H_2O.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0,132 gr. Substanz lieferte 0,0701 gr. $BaSO_4$, entsprechend:

0,0411 gr. Ba = 31,15 % Ba.

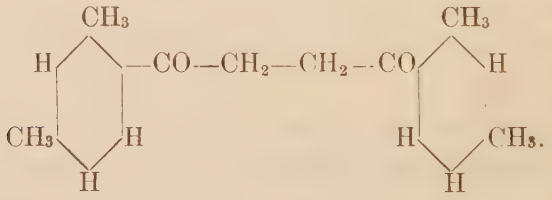
Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2$ Ba	Gefunden.
31,34 % Ba	31,15 % Ba.

Da ich auf diesem Wege mit verdünnter Salpetersäure nicht eine vollständige Oxydation des Diketons zur Xylylsäure erhielt, machte ich einen Versuch im zugeschmolzenen Rohre.

Es wurden zur Ausführung der Oxydation 2 gr. Diketon mit etwa 20 ccm. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. zwei Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure vollständig aus, welche zur Reinigung ebenso, wie vorher erwähnt, behandelt wird.

Ich erhielt unter diesen Umständen eine vollständige Oxydation des Diketons zur betreffenden Säure: In der Röhre befand sich ein ziemlich starker Druck, der grösstenteils von der Oxydation der Methylengruppen zu Kohlensäure herrührt. Zum Nachweis derselben wurde Barytwasser benutzt.

Mit diesen Untersuchungen ist die Constitution des Diketons vollkommen erklärt; indem die Carbonylgruppen jedesmal zu einer Methylgruppe im Xylolrest in Ortho-Stellung sich befinden. Das Diketon hat somit folgende Constitution:

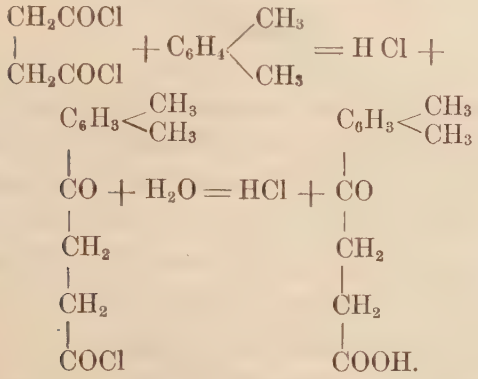


Von der Oxydation des Diketons mit übermangansaurem Kali, sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung musste Abstand genommen werden, da der Process nur sehr langsam vor sich ging.

O.-P.-Dimethylbenzoylpropionsäure.

Die Säure wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diketons gewonnen und zwar auf dieselbe Weise, wie die Benzoylpropionsäure neben dem Diphenylaethylendiketon,

Ihre Bildung entspricht folgender Gleichung:



Sie ist eine γ-Ketonsäure, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich im warmen Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol. Aus allen genannten Lösungsmitteln krystallisirt sie in schönen weissen Nadeln, die constant bei 108° C. schmelzen.

Verbrennung.

Die Analyse dieser Säure führte zu folgenden Resultaten:

0,155 gr. Substanz lieferten 0,3964 gr. CO_2, entsprechend:

0,10811 gr. C = 69,74 % C.

0,155 gr. Substanz ergaben 0,0962 gr. H_2O, entsprechend:

0,01069 gr. H = 6,90 % H.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11}H_{13}OCOOH$:	
69,92 % C	69,74 % C
6,79 % H	6,90 % H.

Salze der O.P.-Dimethylbenzoylpropionsäure.

Silbersalz:

$C_{12}H_{13}O_3Ag$.

Dieses Salz fällt beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit einer wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes als weisser krystallinischer Niederschlag, der sich an der Luft bald dunkel färbt: Daher ist es gerathen, unter möglichster Vermeidung des Tageslichtes den Niederschlag schnell abzufiltriren und in einem mit schwarzem Papier umgebenen Exsiccator zu trocknen.

Im frisch gefällten Zustande zeigt das Salz eine reine, weisse Farbe und ist nach dem Trocknen von pulverartiger Beschaffenheit.

Die Silberbestimmung wurde mit dieser Verbindung durch einfaches Glühen des Salzes ausgeführt.

Sie ergab folgende Resultate:

0,2255 gr. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0782 gr. Silber = 34,68 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
34,50 % Ag.	34,68 % Ag.

Das vorhin erwähnte Ammoniaksalz stellte ich auf folgende Weise dar:

Gut getrocknete Ketonsäure wurde in wasserfreiem Benzol gelöst, und in diese Lösung getrocknetes Ammoniakgas geleitet.

Das Ammoniaksalz fällt sofort als weisser Niederschlag nieder, welcher abfiltrirt und getrocknet wurde.

Es löst sich im kochenden Wasser auf, nicht in Alkohol und Aether.

Bariumsalz:

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right)>C_6H_3\cdot CO-CH_2-CH_2-COO)_2\ Ba + 1\,1/2\,H_2O$$

Ich erhielt dieses Salz, indem ich zu der wässrigen Lösung der Ketonsäure einen Überschuss von kohlensaurem Baryt hinzufügte und erhitzte, bis die Flüssigkeit neutral reagirte. Die Flüssigkeit wurde von dem überschüssigen festen kohlensauren Baryt durch Filtriren getrennt und durch Eindampfen concentrirt, bis sich auf der Oberfläche eine Haut zu bilden begann. Aus dieser Lösung krystallisirt nach einigen Tagen das Salz in rosettenförmig angeordneten Krystallaggregaten, die aus kurzen nadelförmigen Krystallen bestehen. Das Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich. Es enthält $1\,1/2$ Moleküle Krystallwasser, welches es bei 130° C. verliert.

Das bei dieser Temperatur getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen und lieferte folgende Resultate:

0,1565 gr. gaben 0,0667 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0236 gr. Ba = 24,98 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
25,05 % Ba.	24,98 % Ba.

Krystallwasserbestimmung:

0,1723 gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° C. 0,0158 gr. H_2O, entsprechend 9,16 % H_2O.

$1\,1/2$ Moleküle H_2O entsprechen 9,00 % H_2O.

Kaliumsalz:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C_6H_3—CO—CH_2—CH_2—COO\ K + 4\ H_2O.$$

Dasselbe erhielt ich durch vorsichtige Neutralisation der Ketonsäure mit reinem kohlensaurem Kali. Die Lösung wird sehr stark eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Nach mehreren Tagen erhielt ich eine weisse Krystallmasse. Dieselbe trocknete ich einige Tage noch im Exsiccator und unterwarf das Salz hernach der Analyse.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, enthält 4 Moleküle Krystallwasser, welches es bei 120° C. verliert; das bei dieser Temperatur getrocknete Salz lieferte folgende Resultate.

0,252 gr. Substanz gaben 0,055 gr. K_2CO_3, entsprechend 0,0246 gr. K = 15,76 % K.

Berechnet:	Gefunden:
15,48 % K.	15,76 % K.

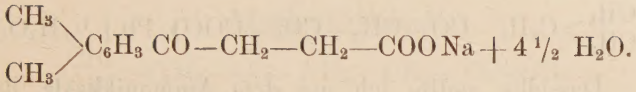
Krystallwasserbestimmung.

0,252 gr. Substanz verloren bei 120° C. 0,0576$_9$ H_2O entsprechend 22,86 % H_2O.

4 Moleküle entsprechen 22,78 % H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
22,78 % H_2O.	22,86 % H_2O.

Natriumsalz:



Dasselbe erhielt ich auf dieselbe Weise wie das Kalisalz. Es krystallisirt in schönen, weissen aus Nadeln bestehenden Büscheln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Das Salz enthält $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, welche es bei 120° C. verliert, und das bei dieser Temperatur getrocknete Salz lieferte folgende Resultate:

0,235 gr. Substanz gaben 0,055 gr. Na_2CO_3, entsprechend 0,0178 gr. Na = 10,32 % H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
10,09 % Na.	10,32 % Na.

Krystallwasserbestimmung.

0,235 gr. Substanz verloren bei 120° C. 0,063 H_2O, entsprechend 26,80 % H_2O.

$4\frac{1}{2}$ Moleküle entsprechen 26,53 % H_2O.

Bleisalz:

$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)>C_6H_3-CO-CH_2-CH_2-COO)_2\,Pb+{}^1/_2\,H_2O(?)$.

Dasselbe stellte ich aus dem Ammoniaksalz dar. Letzteres wurde in Wasser gelöst und reines essigsaures Blei so lange hinzugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Dieses getrocknete Salz wurde hernach der Analyse unterworfen. Es enthält $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, welches es bei 120° C. verliert.

Analyse.

0,9193 gr. Substanz gaben 0,068 gr. $PbSO_4$, entsprechend 0,04649 gr. Pb = 33,42 %.

Berechnet:	Gefunden:
33,54 % Pb.	33,49 % Pb.

Krystallwasserbestimmung.

0,143 gr. Substanz verloren bei 120° C. 0,005 H_2O, entsprechend 3,49 % H_2O.

$^1/_2$ Molekül H_2O entspricht 2,83 % H_2O.

O.P.-Dimethylbenzoylpropionsäurer Methyläther:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C_6H_3\!-\!CO\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!COOCH_3$$

bildet eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ätherischem Geruch, und wird nach langem Stehen krystallinisch. Zur Darstellung des Methyläthers wurde die getrocknete Säure in wenig wasserfreiem Methylalkohol gelöst, und in diese alkoholische Lösung 1 Stunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach Zusatz von Wasser schied sich der in Alkohol gelöste Aether als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit aus: Dieselbe wurde von Aether aufgenommen. Die Lösung hinterliess bei Verdunstung des Aethers den Esther.

Während die von Baeyer, Fischer und Paal[1]) dargestellten Diketone teils rein fette, teils gemischte, fett-aromatische Aethylendiketone waren, repräsentiren die beiden von mir in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Diketone die ersten bekannten rein aromatischen Aethylendiketone.

---

[1]) Ber. XIX. 147.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Ich erlaube mir an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen mit stets gleicher Bereitwilligkeit und Liebenswürdigkeit erteilte Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Februar 1887.

Wilhelm S. Werner.